

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-138232

(P2002-138232A)

(43) 公開日 平成14年5月14日 (2002.5.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-337616(P2000-337616)

(22) 出願日 平成12年11月6日(2000.11.6)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 柴谷 正也

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 大西 弘幸

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100064285

弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクセット及びこれを用いた記録方法、並びに記録物

(57) 【要約】

【課題】 色ムラ、凝集ムラおよび光沢ムラのない優れた画像を実現できるインクセットを提供すること。

【解決手段】 少なくとも二種以上のインク組成物を含んでなるインクセットであって、各インク組成物の、ブリストー法によって示される吸収係数  $K_a$  がいずれも  $1.2 \text{ ml/m}^2/\text{ms}^{1/2}$  以上であり、かつ各インク組成物の該吸収係数  $K_a$  値の標準偏差が 0.1 以内である、インクセット。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも二種以上のインク組成物を含んでなるインクセットであって、

各インク組成物の、ブリストー法によって示される吸収係数 $K_a$ がいずれも $1.2\text{ ml/m}^2/\text{ms}^{1/2}$ 以上であり、かつ各インク組成物の該吸収係数 $K_a$ 値の標準偏差が0.1以内である、インクセット。

【請求項2】シアンインク組成物、マゼンタインク組成物、およびイエローインク組成物を少なくとも含んでなる、請求項1に記載のインクセット。

【請求項3】シアンインク組成物、ライトシアンインク組成物、マゼンタインク組成物、ライトマゼンタインク組成物、およびイエローインク組成物を少なくとも含んでなる、請求項1に記載のインクセット。

【請求項4】ブラックインク組成物をさらに含んでなる、請求項2または3に記載のインクセット。

【請求項5】インク組成物が、着色剤としての顔料と、水と、高沸点有機溶媒とを少なくとも含んでなるものである、請求項1～4のいずれか一項に記載のインクセット。

【請求項6】インク組成物が水溶性分散剤をさらに含んでなる、請求項5に記載のインクセット。

【請求項7】水溶性分散剤がスチレン-（メタ）アクリル酸系水溶性樹脂である、請求項6に記載のインクセット。

【請求項8】インク組成物が浸透剤をさらに含んでなる、請求項5～7のいずれか一項に記載のインクセット。

【請求項9】浸透剤がアセチレングリコール化合物である、請求項8に記載のインクセット。

【請求項10】インク組成物が、多価アルコールの炭素数3以上のアルキルエーテル誘導体を1～15重量%さらに含んでなるものである、請求項5～9のいずれか一項に記載のインクセット。

【請求項11】インク組成物が、樹脂エマルジョンおよび/または無機酸化物コロイドをさらに含んでなるものである、請求項5～10のいずれか一項に記載のインクセット。

【請求項12】インクジェット記録方法に用いられる、請求項1～11のいずれか一項に記載のインクセット。

【請求項13】インク組成物を付着させて記録媒体に印字を行う記録方法であって、インク組成物として請求項1～12のいずれか一項に記載のインクセットのインク組成物を用いる、記録方法。

【請求項14】インク組成物の液滴を吐出し記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項1～12のいずれか一項に記載のインクセットのインク組成物を用いる、インクジェット記録方法。

【請求項15】請求項13または14に記載の方法によ

2

って記録が行われた、記録物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の背景】発明の分野

本発明は、インクジェット記録方法に好ましく用いられる、画像再現性に優れたインクセットに関する。

## 【0002】背景技術

インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位な画像を高速で印刷可能であるという特徴を有する。

【0003】インクジェット記録に使用されるインク組成物は、水を主成分とし、これに着色成分および目詰まり防止等の目的でグリセリン等の湿潤剤を含有したものが一般的である。インクジェット記録用インク組成物に用いられる着色剤としては、色剤の彩度の高さ、利用できる色剤の種類の豊富さ、水への溶解性などの理由から水溶性染料が数多く使用されているが、最近、出力画像の保存性の観点から顔料の利用も多く提案されている。

【0004】最近では、複数のカラーインク組成物からなるインクセットを用意し、これによるインクジェット記録によってカラー画像を形成することが行われている。一般に、カラー画像の形成は、イエローインク組成物、マゼンタインク組成物、およびシアンインク組成物の三色、さらに場合によってブラックインク組成物を加えた四色によって行われている。さらに、これら四色のインク組成物に、ライトシアンインク組成物およびライトマゼンタインク組成物を加えた六色によってカラー画像形成を行う場合もある。このとき、インクセットを構成する各インク組成物の記録媒体への浸透性、すなわち吸収速度、が大幅に異なると、吸収速度の遅いインクを用いる二次色または三次色部分の近接ドットが、記録媒体上で吸収される前に混色を起こし、その結果、形成される画像に、色ムラや凝集ムラ（すなわち画質ムラ）、さらには光沢ムラが生じて、記録画像の画像再現性が低下することがある。

【0005】特に、顔料を着色剤として使用する顔料系インクは、メディア表面に色材顔料が積層し易いことが多く、また、染料インクに比べて吸収速度が全体的に遅いので、形成される画像において、一般的に、色ムラ、凝集ムラおよび光沢ムラが発生しやすい。

## 【0006】

【発明の概要】本発明者等は、今般、複数の顔料系インク組成物を含んでなるインクセットにおいて、構成するインク組成物として、ブリストー法によって示される吸収係数を所定の範囲に制御することで、色ムラ、凝集ムラおよび光沢ムラがほとんどない優れた画像を実現することができるとの知見を得た。本発明はかかる知見に基づくものである。よって、本発明は、良好な画像、とり

(3)

3

わけ色ムラ、凝集ムラおよび光沢ムラのない優れた画像を実現するインクセットの提供をその目的としている。

【0007】そして、本発明によるインクセットは、少なくとも二種以上のインク組成物を含んでなるインクセットであって、各インク組成物の、プリストー法によって示される吸収係数 $K_a$ がいずれも $1.2 \text{ ml/m}^2/\text{ms}^{1/2}$ 以上であり、かつ各インク組成物の該吸収係数 $K_a$ 値の標準偏差が0.1以内であるものである。

【0008】本発明のインクセットによれば、使用される各インク組成物の吸収速度が近似しているため、記録媒体上に形成される二次色または三次色部分の近接ドットが、記録媒体に吸収される前に混色を起こすことがほとんどないので、色ムラや凝集ムラ、すなわち画質ムラ、さらには光沢ムラのほとんどない優れた画像再現性を有する記録画像を形成させることができる。

【0009】なおここで、色ムラとは、各インク成分の吸収速度が異なるために、二次色、三次色と色を重ねた場合に、特定の色やベタ部分で画質ムラが発生することをいう。凝集ムラとは、各色のインクの吸収速度が異なり、かつ吸収速度が遅いと、二次色や三次色部分で異なる色インクのドット重なりが生じて、得られた画像にざらつき（粒状感）が発生することをいう。また、光沢ムラとは、各色のインク吸収性が異なるために、印字部分を見た場合に、特定の色のみが光沢感を持ったり、あるいは光沢感を減じたりして、不自然なムラが発現することをいう。

【0010】

【発明の具体的説明】 インクセット

本発明によるインクセットは、インク組成物を用いた記録方式に用いられる。インク組成物を用いた記録方式とは、例えば、インクジェット記録方式、ペン等による筆記具による記録方式、その他各種の印字方式が挙げられる。特に本発明によるインクセットは、インクジェット記録方法に好ましく用いられる。

【0011】本発明によるインクセットは、少なくとも二種以上のインク組成物を含んでなるものである。好ましくは、本発明によるインクセットは、シアンインク組成物、マゼンタインク組成物、およびイエローインク組成物を少なくとも含んでなるものであり、より好ましくは、シアンインク組成物、ライトシアンインク組成物、マゼンタインク組成物、ライトマゼンタインク組成物、およびイエローインク組成物を少なくとも含んでなるも \*

$$V(\text{ml/m}^2) = X(\mu\text{l}) \times 1000 / (B(\text{mm}) \times \text{スリット長}(\text{mm})) \quad (1)$$

（式中、Xはヘッドボックスへのインク添加量( $\mu\text{l}$ )を表し、Bは試験紙上に転移されたインクのトレース長(mm)を表す)

$$T(\text{ms}) = \text{スリット幅}(\text{mm}) \times 1000 / \text{紙の移動速度}(\text{mm/s}) \quad (2)$$

【0015】以上の操作を、回転ホイールの回転速度を順次変えて、各回転速度毎に同様に行い、得られたインク転移量Vと接触時間Tの平方根とをプロットすること

4

\*のである。さらに、本発明によるインクセットは、前記したインク組成物に加えてブラックインク組成物をさらに含んでなるものであることが好ましい。そして、本発明によるインクセットに用いられるこれらインク組成物はいずれも、プリストー法によって示される吸収係数 $K_a$ が、 $1.2 \text{ ml/m}^2/\text{ms}^{1/2}$ 以上、好ましくは $2.0 \text{ ml/m}^2/\text{ms}^{1/2}$ 以上、より好ましくは $2.5 \text{ ml/m}^2/\text{ms}^{1/2}$ 以上であり、かつ各インク組成物における該吸収係数 $K_a$ 値の標準偏差が、0~0.5以内、好ましくは0~0.3以内、より好ましくは0~0.1以内、であるものである。

【0012】ここで、プリストー法によって示される吸収係数 $K_a$ とは、日本紙パルプ技術協会の定める試験法である「プリストー法(JAPAN TAPPI No. 51)」(例えば、門屋卓他共著「新・紙の科学」第四版第350頁参照)より求められる係数であって、記録媒体に対するインク吸収速度と関連づけられる係数のことをいう。一般的に、この吸収係数 $K_a$ は、特定の幅のスリットを有するヘッドボックスに一定量のインクを入れ、回転可能な回転ホイールの周囲に貼り付けられた試験紙に該インクを転移させて、このときのインク転移量( $V(\text{ml/m}^2)$ )と接触時間(ms)とを求め、これらから得ることができる。なお、このようなプリストー法のための測定に使用される装置は、通常プリストー試験機または動的走査吸液計と呼ばれ、例えば協和精工社製KM350D等のような装置が挙げられる。このような装置を用いた測定は、スリットスパン:1mm、スリット幅:5mm、走査条件:単純らせん法、試験紙:フォトプリント紙2(セイコーエプソン株式会社製)(水銀圧入法(JAPAN TAPPI No. 48)による細孔分布では10~40nmにピークのある紙)、および常温下、の測定条件において行うことができる。

【0013】前記したインク転移量( $V(\text{ml/m}^2)$ )は、記録媒体へのインク吸収量ということもでき、通常は、次のようにして求めることができる。まずプリストー試験機を用いて所定の回転ホイールの回転速度(すなわち、紙の移動速度)において、ヘッドボックス中のインクが記録媒体である試験紙に完全に吸収されるまでホイールを回転させる。次に試験紙上に転移されたインクのトレース長を測定して下式(1)したがってインク転移量Vを求める。

※【0014】一方、接触時間( $T(\text{ms})$ )は、インクと紙とが接触している時間を表すものであり、次式(2)より求められる。

により、次式(3)で表すことができるグラフが得られる。このグラフの傾きから、このインク組成物における吸収係数 $K_a$ が求められる。

(4)

$$V = V_r + K_a (T - T_w)^{1/2}$$

(式中、 $V_r$ は粗さ係数( $\text{ml}/\text{m}^2$ )といい、紙の表面の凸凹に入るインク量に相当し、また $T_w$ は、濡れ時間(ms)のことをいう)

【0016】他方で、ブリストー法は、毛細管浸透に関\*

$$h = (r \gamma \cos \theta \cdot t / 2 \eta)^{1/2}$$

(式中、 $h$ は試験紙へのインクの浸透深さ、 $\gamma$ はインクの表面張力、 $\cos \theta$ は試験紙とインクとの接触角、 $r$ は試験紙の平均細孔半径、および $\eta$ はインクの粘度を表 ※

$$V = A (r \gamma \cos \theta \cdot t / 2 \eta)^{1/2}$$

(式中、 $\gamma$ 、 $\cos \theta$ 、 $r$ 、および $\eta$ は式(4)と同じであり、 $A$ は試験紙の性質に関係する定数である)

【0018】よって、上記式(3)および(5)から、下記式(6)の関係が成立するため、吸収係数 $K_a$ は、インク組

$$K_a = A (r \gamma \cos \theta / 2 \eta)^{1/2}$$

【0019】本発明においては、用いられるインク組成物の吸収係数 $K_a$ が前記したように少なくとも $1.2 \text{ ml}/\text{m}^2/\text{ms}^{1/2}$ 以上である限り、インク組成物の粘度および表面張力は適宜選択可能である。通常は、インク組成物の粘度は、 $20^\circ\text{C}$ において $1.0 \sim 10 \text{ mPa}$ 、好ましくは $2.5 \sim 4.5 \text{ mPa}$ であり、またインク組成物の表面張力は、 $10 \sim 100 \text{ mN}/\text{m}$ 、好ましくは $30 \sim 40 \text{ mN}/\text{m}$ であり、さらにインク組成物の $\text{pH}$ は $6.5 \sim 10.5$ 、好ましくは $8.0 \sim 8.8$ である。記録媒体の平均細孔半径のような記録媒体に関する数値条件を予め知ることができる場合には、その値に応じて、インク組成物の粘度および表面張力を調整してもよい。本発明において使用される記録媒体の平均細孔半径としては、例えば、 $2 \text{ nm} \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲である。また、インクと記録媒体との接触角 $\theta$ としては、例えば $5 \sim 50$ 度、好ましくは $10 \sim 25$ 度の範囲である。

【0020】本発明においては、各インク組成物の粘度および表面張力は、インク組成物を構成する着色剤、水溶性分散剤、浸透剤、主溶剤および他の成分の種類および組成を適宜選択することにより調整することができる。すなわち、インク組成物を構成するこれらの成分の種類および組成を適宜選択することにより、インク組成物の吸収係数 $K_a$ を適宜変更することができる。

【0021】具体的には、例えば、着色剤として使用される顔料の分散液のインク組成物における濃度を高めることによって、インク組成物全体としての粘度を増加させることができ、それによって、インク組成物の吸収係数を低下させることができる。このとき、水溶性分散剤の使用量を調節することによって、さらに、顔料分散液の物性を変更することも可能である。また、インク組成物における浸透剤の使用量を増加させることで、インク組成物の粘度を低下させることができ、その結果、インク

$$(\text{標準偏差}) = (\text{分散})^{1/2} = (V)^{1/2}$$

$$= \{ \sum (K_a(n) - K_a^{\text{ave}})^2 / (n-1) \}^{1/2} \quad (7)$$

6

(3)

\*するLucas-Washburn式(次式(4))に基づくものであるため、この式からインク転移量 $V$ と接触時間 $T$ の間には下記の関係式(5)が成り立つことが知られている。

(4)

※す)

【0017】

(5)

★成物の粘度 $\eta$ および表面張力 $\gamma$ 等の関数として表すことができる。すなわち、吸収係数 $K_a$ は、インク組成物の粘度 $\eta$ および表面張力 $\gamma$ を適宜変更することによって変化させることが可能である。

(6)

☆組成物の吸収係数を増大させることができる。また、使用可能な溶剤のうち、通常、低沸点有機溶媒はインク組成物の粘度を低下させる(すなわち、吸収係数を増大させる)作用があり、一方で、高沸点有機溶媒はインク組成物の粘度を増加させる(すなわち、吸収係数を低下させる)作用があるため、これらの溶剤を適宜選択して使用することによりインク組成物の吸収係数を調整しても良い。さらに、樹脂エマルジョン、糖類、無機物のなどの他の成分を適宜使用することによってもインク組成物の吸収係数を調節することができる。なお、前記例示は、材料を混合することによる固形分濃度上昇による増粘や、化学的な相関関係を考慮しない場合の一般的な物性変化を示したものであって、本発明においてインク組成物を調製するにあたっては、必ずしもこれらの例に制限されるものではない。すなわち、インク組成物を調製するにあたっては、インク組成物を安定的に吐出させることができ、かつ、記録画質やインクの保存性を低下させるものでない限りにおいて、インク組成物中の構成成分の種類および組成を変更することにより、インク組成物の吸収係数を適宜変更することができる。

【0022】本発明によるインクセットにおいてはまた、使用されるインク組成物の各吸収係数 $K_a$ 値の標準偏差が、基本的に $0.1$ 以内であることが必要であるため、各吸収係数 $K_a$ 値の標準偏差が前記値となるように、各インク組成物毎にその粘度および表面張力を調整することができる。さらに、各インク組成物の粘度および表面張力は、前記したように各インク組成物を構成する成分の組成および種類を適宜選択することにより調節することができる。

【0023】なお、ここでいう標準偏差は、インクセットに使用される各インク組成物の吸収係数 $K_a$ の値から、下記式(7)にしたがって求めることができる。

【0024】

(5)

7  
 【上記式中、nは、インクセットを構成するインク組成物の数を示し、K a (1)、K a (2)、・・・、K a (n)は、インクセットを構成する各インク組成物毎の吸収係数\*

$$K a (ave) = (K a (1) + K a (2) + \dots + K a (n)) / n \quad (8) \quad ]$$

#### 【0025】インク組成物

本発明において用いられるインク組成物は、インク組成物のブリストー法によって示される吸収係数K a が少なくとも $1.2 \text{ ml/m}^2 / \text{ms}^{1/2}$ 以上であって、使用される各インク組成物の吸収係数K a 値の標準偏差が0.1以内とすることができるものである限り、いずれのインク組成物も使用可能であるが、好ましくは、該インク組成物は、基本的に、着色剤としての顔料と、水と、高沸点有機溶媒とを少なくとも含んでなるものである。

#### 【0026】着色剤

本発明において、インク組成物に使用される着色剤としては、顔料を使用することが好ましい。本発明において、顔料としては、無機顔料、有機顔料を使用することができる。

【0027】無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンプラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

【0028】さらに具体例を挙げれば、イエローインク組成物の場合に、好ましく使用される顔料としては、C. I. Pigment Yellow 1、C. I. Pigment Yellow 2、C. I. Pigment Yellow 3、C. I. Pigment Yellow 12、C. I. Pigment Yellow 13、C. I. Pigment Yellow 14C、C. I. Pigment Yellow 16、C. I. Pigment Yellow 17、C. I. Pigment Yellow 73、C. I. Pigment Yellow 74、C. I. Pigment Yellow 75、C. I. Pigment Yellow 83、C. I. Pigment Yellow 93、C. I. Pigment Yellow 95、C. I. Pigment Yellow 97、C. I. Pigment Yellow 98、C. I. Pigment Yellow 109、C. I. Pigment Yellow 110、C. I. Pigment Yellow 114、C. I. Pigment Yellow 128、C. I. Pigment Yellow 129、C. I. Pigment Yellow 138、C. I. Pigment Yellow 150、C. I. Pigment Yellow 151、C. I. Pigment Yellow 154、C. I. Pigment Yellow 155、C. I. Pigment Yellow 180、C. I. Pigment Yellow 185、等が挙げられる。より好ましくは、C. I. Pigment Yellow 74等が挙げられる。

【0029】また、マゼンタインク組成物の場合に、好ましく使用される顔料としては、C. I. Pigment Red 5、

8  
 \*数の値を示し、K a (ave)は、インクセットを構成する各インク組成物の吸収係数の平均値を示すものであり、下記式(8)より求められる。

C. I. Pigment Red 7、C. I. Pigment Red 12、C. I. Pigment Red 48(Ca)、C. I. Pigment Red 48(Mn)、C. I. Pigment Red 57(Ca)、C. I. Pigment Red 57:1、C. I. Pigment Red 112、C. I. Pigment Red 122、C. I. Pigment Red 123、C. I. Pigment Red 168、C. I. Pigment Red 184、C. I. Pigment Red 202 等が具体例として挙げられる。より好ましくは、C. I. Pigment Red 122等が挙げられる。ライトマゼンタインク組成物において、好ましく使用される顔料としては、前記したマゼンタインク組成物と同様のものが具体例として挙げられる。ライトマゼンタインク組成物は、通常、マゼンタインク組成物よりも色濃度が薄いものであり、使用される顔料およびその他の成分の組成を適宜変更することにより調製することができる。

【0030】さらに、シアンインク組成物の場合に、好ましく使用される顔料としては、C. I. Pigment Blue 1、C. I. Pigment Blue 2、C. I. Pigment Blue 3、C. I. Pigment Blue 15:3、C. I. Pigment Blue 15:4、C. I. Pigment Blue 15:34、C. I. Pigment Blue 16、C. I. Pigment Blue 22、C. I. Pigment Blue 60、C. I. Vat Blue 4、C. I. Vat Blue 60が挙げられる。より好ましくは、C. I. Pigment Blue 15:3等が具体例として挙げられる。ライトシアンインク組成物において、好ましく使用される顔料としては、前記したシアンインク組成物と同様のものが具体例として挙げられる。ライトシアンインク組成物は、通常、シアンインク組成物よりも色濃度が薄いものであり、使用される顔料およびその他の成分の組成を適宜変更することにより調製することができる。

【0031】ブラックインク組成物の場合に、好ましく使用されるカーボンプラックとしては、三菱化学製のN o. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA100、No2200B等、コロンビア社製のRaven5750、Raven5250、Raven5000、Raven3500、Raven1255、Raven700等、キャボット社製のRegal 400R、Regal 330R、Regal 1660R、Mogul L、Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400等、デグッサ社製のColor Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black SI50、Color Black SI60、Color Black SI70、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4A、Special Black 4等が具体例として挙げられる。

【0032】本発明において、着色剤は単独または複数種混合して用いることができる。本発明において、インク組成物における着色剤の添加量は特に限定されないが、好ましくはインク組成物に対して1～10重量%の

(6)

範囲であり、より好ましくは1～5重量%の範囲である。

### 【0033】高沸点有機溶媒

本発明において、インク組成物に使用される高沸点有機溶媒としては、水に可溶である限り特に制限はないが、好ましくは例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどがあげられる。

### 【0034】水溶性分散剤

本発明において、着色剤として使用可能な顔料は、水溶性分散剤により水性媒体中に分散させることが好ましい。よって、本発明において、インク組成物は水溶性分散剤をさらに含んでなることが好ましい。本発明における水溶性分散剤としては、特に制限はないが、顔料分散液を調製するのに慣用されている分散剤、例えば高分子分散剤を使用することができる。

【0035】本発明において、好ましい水溶性分散剤としては、スチレン-（メタ）アクリル酸系水溶性樹脂が挙げられる。具体的には、例えば、スチレンアクリル酸共重合体アンモニウム塩、グランドールPP1100（スチレンアクリルエマルジョン（大日本インキ社製））、等が挙げられる。スチレン-（メタ）アクリル酸系水溶性樹脂は、その固形分量換算で顔料に対して0.1～1重量部、好ましくは0.3～1重量部、の割合でインク組成物中に含まれることが好ましい。なお、ここで、スチレン-アクリル共重合体は水溶性であることが必要であり、その分子量は、1,000～15,000程度が好ましく、より好ましくは3,000～10,000程度である。また、スチレンモノマー部分に由来する部分と、（メタ）アクリル酸に由来する部分との比は、酸価を指標に決定されてよく、よって本発明の好ましい態様によれば、この樹脂の酸価は50～200程度が好ましく、より好ましくは70～150程度である。

### 【0036】浸透剤

本発明において、インク組成物は、浸透剤をさらに含んでなることが好ましい。このような浸透剤としては、水溶液の表面張力を低下させることができる化合物または

10

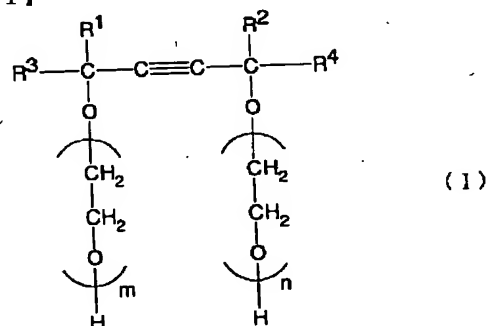
溶剤等であれば特に制限はなく、例えば、アセチレングリコール化合物および水溶性有機溶剤等が好ましいものとして例示できる。これらは単独使用または二種以上を併用することができる。

【0037】このような水溶性有機溶剤としては、エタノール、プロパノール等の低級アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のセロソルブ類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のカルビトール類、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、およびジエチレングリコール-n-ブチルエーテル等のグリコールブチルエーテル類、および、1, 2-ヘキサジオール、1, 2-オクタジオール等の1, 2-アルキルジオール類を例示することができる。

【0038】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は、浸透剤としてアセチレングリコール化合物を含んでなる。ここで、アセチレングリコール化合物の好ましい具体例としては、下記式（I）で表される化合物が挙げられる。

### 【0039】

#### 【化1】



【0040】【上記式中、 $0 \leq m+n \leq 50$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、および $\text{R}^4$ は独立してアルキル基（好ましくは炭素数1～6のアルキル基）を表す】

【0041】上記の式（I）で表される化合物の中で好ましくは2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オールなどが挙げられる。式（I）で表される化合物として市販品を利用することも可能であり、その具体例としてはオルフィンY、サーフィノール82、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485（いずれも Air Products and Chemicals, Inc. 製）等が挙げられる。これらは単独または2種類以上併用して添加されてもよい。

【0042】本発明によるインク組成物においては、浸透剤の添加量は特に限定されないが、好ましくはインク組成物に対して0.05～5重量%の範囲であり、より好ましくは0.1～3重量%の範囲である。

(7)

11

## 【0043】主溶媒およびその他の成分

本発明において用いられるインク組成物において、主溶媒は水または水と水溶性有機溶媒の混合液が好適である。水は、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、または超純水を用いることができる。また、紫外線照射、または過酸化水素添加などにより滅菌した水を用いることにより、インク組成物を長期保存する場合にカビやバクテリアの発生を防止することができるので好適である。

【0044】本発明におけるインク組成物においては、主溶媒としての水の含有量は、インク組成物に対して40～90重量%であることが好ましく、また、55～80重量%であることがさらに好ましい。

【0045】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は、多価アルコールの炭素数3以上のアルキルエーテル誘導体を1～15重量%更に含んでなることが好ましい。このような多価アルコールのアルキルエーテル誘導体の具体例としては、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロ

ピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

【0046】本発明において、インク組成物は有機溶媒をさらに含んでなることが好ましい。この有機溶媒は、好ましくは低沸点有機溶剤であり、その好ましい例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*i*so-*n*-プロピルアルコール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*i*so-*n*-ブタノール、*n*-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インク組成物の乾燥時間を短くする効果がある。

【0047】低沸点有機溶剤の添加量はインク組成物の0.5～10重量%が好ましく、より好ましくは1.5～6重量%の範囲である。また、高沸点有機溶媒の添加量は、インク組成物の0.5～40重量%が好ましく、より好ましくは2～20重量%の範囲である。

【0048】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は、界面活性剤を含むことができる。好ましい界面活性剤の例としては、アニオン性界面活性剤（例えばドデシルベンゼルスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など）、非イオン性界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど）が挙げられ、これらを単独または二種以上を混合して用いることができる。また、アセチレングリコール化合物（オレフィンY、ならびにサーフィノール82、104、440、465、および485（いずれもAir Products and

12

Chemicals Inc. 製）を用いることも可能である。

【0049】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は樹脂エマルジョンを含んでいてもよい。ここで、樹脂エマルジョンとは、連続相が水であり、分散相が次のような樹脂成分であるエマルジョンを意味する。分散相の樹脂成分としては、（メタ）アクリル酸系水溶性樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、などがあげられる。

【0050】本発明の好ましい態様によれば、この樹脂は親水性部分と疎水性部分とを併せ持つ重合体であることが好ましい。また、これらの樹脂成分の粒子径はエマルジョンを形成する限り特に限定されないが、150nm程度以下が好ましく、より好ましくは5～100nm程度である。

【0051】これらの樹脂エマルジョンは、樹脂モノマーを、場合によって界面活性剤とともに水中で分散重合することによって得ることができる。例えば、（メタ）アクリル酸系水溶性樹脂またはスチレン-（メタ）アクリル酸系水溶性樹脂のエマルジョンは、（メタ）アクリル酸エステル、または（メタ）アクリル酸エステルおよびスチレンを、界面活性剤とともに水中で分散重合させることによって得ることができる。樹脂成分と界面活性剤との混合の割合は、通常10：1～5：1程度とするのが好ましい。界面活性剤の使用量が前記範囲にあることでより良好なインク組成物の耐水性、浸透性が得られる。界面活性剤は特に限定されないが、好ましい例としては上記した界面活性剤が挙げられる。

【0052】また、分散相成分としての樹脂と水との割合は、樹脂100重量部に対して水60～400重量部、好ましくは100～200重量部の範囲が適当である。

【0053】本発明において、インク組成物は、樹脂エマルジョンを、その樹脂成分がインク組成物の0.1～40重量%となるよう含有するのが好ましく、より好ましくは1～25重量%の範囲である。樹脂エマルジョンは着色成分の浸透を抑制し、記録媒体への定着を促進する効果を有する。また、樹脂エマルジョンの種類によっては記録媒体上でインク像表面に皮膜を形成し、印字物の耐擦性を向上させることができる。

【0054】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は、無機酸化コロイド（無機酸化物ゾルとも言う）を含んでなることができる。本発明において無機酸化コロイドとは、分散媒が水または水と良好に混合する有機溶媒からなり、分散質が無機酸化物の超微粒子からなるコロイド溶液を意味する。無機酸化物としては、高分子量の無水珪酸（SiO<sub>2</sub>）やアルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）



(8)

13

3) 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。無機酸化物の超微粒子の粒径は1~100 nm程度が一般的であり、好ましくは1~20 nmの範囲であり、より好ましくは1~10 nmの範囲である。また、無機酸化物コロイドの分散媒は、水または水と良好な相溶性を有する有機溶媒例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロパノール等との混合溶媒が一般的である。無機酸化物コロイドは、上記の無機酸化物の超微粒子を水中または、上記の有機溶媒中に分散することによって得られる。上記の無機酸化物の超微粒子を水中に分散させたものは水性ゾル、有機溶媒に分散させたものをオルガノゾルと呼ばれる。

【0055】このような無機酸化物コロイドとしては、市販のものを利用することも可能である。その具体例としては、高分子量の無水珪酸の超微粒子を水中に分散させたスノーテックス S、スノーテックス N、スノーテックス C、スノーテックス SS、スノーテックス XS、スノーテックス 20、スノーテックス 30、スノーテックス 40 (以上 日産化学製)、Cataloid SI-350、Cataloid SI-500、Cataloid SI-30、Cataloid S-20L、Cataloid S-20H、Cataloid S-30L、Cataloid S-30H、Cataloid SI-40 (以上 デュポン社製) 等が挙げられる。また、アルミナの超微粒子を水中に分散させたコロイドとしてアルミナゾル 100、アルミナゾル 200、アルミナゾル 520 (以上 日産化学製) 等が挙げられる。高分子量の無水珪酸の超微粒子を有機溶媒中に分散させたOSCAL-1432 (イソプロピルアルコールゾル; 触媒化成工業製) も利用が可能である。上記の市販の無機酸化物コロイド溶液のpHは、酸性またはアルカリ性に調整されているものが多い。これは、無機酸化物コロイドの安定分散領域が酸性側かアルカリ性側に存在するためであり、市販の無機酸化物コロイド溶液をインク中に添加する場合は無機酸化物コロイドの安定分散領域のpHとインクのpHとを考慮して添加する必要がある。

【0056】無機酸化物コロイドの添加量は、その種類およびその凝集物を勘案して適宜決定されてよいが、例えばインク組成物の0.1~15重量%程度が好ましく、より好ましくは0.5~5.0重量%程度の範囲である。また、複数の無機酸化物コロイドを添加してもよい。

【0057】本発明の好ましい態様によれば、本発明によるシアンインク組成物は糖を含有してもよい。糖類の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類 (三糖類および四糖類を含む) および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシニール、ソルビット、マルトース、セロビオー

14

ス、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 $\alpha$ -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。

【0058】また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖 (例えば、糖アルコール (一般式  $\text{H-O-CH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$  (ここで、 $n=2\sim5$  の整数を表す) で表される)、酸化糖 (例えば、アルドン酸、ウロン酸など)、アミノ酸、チオ糖などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどがあげられる。これら糖類の含有量は、インク組成物の0.1~40重量%、好ましくは0.5~30重量%の範囲が適当である。

【0059】本発明によるインク組成物は、さらにノズルの目詰まり防止剤、防腐剤、酸化防止剤、導電率調整剤、pH調整剤、溶解助剤、粘度調整剤、浸透促進剤、表面張力調整剤、酸素吸収剤などを添加することができる。

【0060】本発明においてはまた、前記した他の任意の成分は、単独または各群内および各群間において複数種選択し混合して用いることもできる。

#### 【0061】記録方法

本発明によるインクセットは、インク組成物を付着させて記録媒体に印字を行う記録方式に用いることができる。本発明の別の態様によれば、前記インクセットのインク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法が提供される。本発明によるインクセットは、一般的な顔料を着色剤に用いたインクジェット記録方法においては、有利に使用することができる。また本発明によれば、これらの記録方法により記録された記録物も提供される。

#### 【0062】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。なお、以下において添加量は有効成分の重量をインク組成物に対する重量%で表した。

#### 【0063】インクセットの調製

以下の表に示される各組成のインク組成物からなるインクセット1~7を作成した。このうち、インクセット1~3は本発明によるインクセットに相当するものであり、インクセット4~7は比較例に相当するものである。なお、表中における吸収係数は、インクセットを構成する各インク組成物毎に、プリストー法によって下記測定条件下において求めたものである。なお、顔料分散液および分散体の物性が色によって異なるため、着色剤である顔料以外の組成をすべて同じ比率に調整しても各色のインク組成物の吸光係数は、通常、一定にはならない (例えば、比較例であるインクセット7参照)。

#### 【0064】



(9)

15

16

## ブリストー法の測定条件

動的走査吸液計： 協和精工社製 KM350D

スリットスパン： 1mm

スリット幅： 5mm

走査方法： 単純らせん法

試験紙： フォトプリント紙2 (セイコーエプソン株式会社製)  
(水銀圧入法 (JAPAN TAPPI No. 48))

による細孔分布では10～40nmにピークのある紙)

測定温度： 20℃

【0065】

\* 10 \* 【表1】

インクセット 1		ブラック インク組成物	マゼンタ インク組成物	シアン インク組成物	イエロー インク組成物
着色剤:	ブラック顔料(カーボンブラック)	3			
	マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド122)		3		
	シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)			2	
	イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー128)				3
スチレンアクリル酸共重合体アンモニウム塩		1.5	1.0	1.5	1.2
グランドールPP1000 (水溶性分散剤)		5	6	6	6
マルチトース		1.0	0	0	0
グリセリン		12	10	7	11
トリエチレングリコールモノブチルエーテル		5	4	6	5
サーフィノール465		0.5	0.6	0.5	0.5
イオン交換水		残部	残部	残部	残部
吸収係数		2.9	2.7	2.8	2.7
吸収係数の偏差		0.083			

【0066】

※ ※ 【表2】

インクセット 2		ブラック インク組成物	マゼンタ インク組成物	シアン インク組成物	イエロー インク組成物
着色剤:	ブラック顔料(カーボンブラック)	5			
	マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド122)		3		
	シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)			2	
	イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー128)				3
スチレンアクリル酸共重合体アンモニウム塩		1.5	1.2	1.7	1.5
グランドールPP1000 (水溶性分散剤)		8	7	8	8
マルチトース		0	1	0	0
グリセリン		11	10	11	10
トリエチレングリコールモノブチルエーテル		8	8	7	6
サーフィノール465		6	4	3	4
イオン交換水		残部	残部	残部	残部
吸収係数		3.9	3.8	3.8	3.8
吸収係数の偏差		0.043			

【0067】

【表3】

(10)

17

18

インクセット 3		ブラック インク組成物	マゼンタ インク組成物	シアン インク組成物	イエロー インク組成物
着色剤:	ブラック顔料(カーボンブラック)	6			
	マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド123)		5		
	シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:4)			4.5	
	イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー128)				5
ステレンアクリル酸共重合体アンモニウム塩		1.5	1.5	1.5	1.0
グランドールPP1000 (水溶性分散剤)		6	5	6	6
マルチトース		0	0	0	0
グリセリン		6	8	9	8
トリエチレングリコールモノブチルエーテル		8	7.5	7.5	7
サーフィノール465		4.5	4	3.5	4
イオン交換水		残部	残部	残部	残部
吸収係数		5.5	5.4	5.4	5.6
吸収係数の偏差		0.083			

【0068】

\* \* 【表4】

インクセット 4 (比較例)		ブラック インク組成物	マゼンタ インク組成物	シアン インク組成物	イエロー インク組成物
着色剤:	ブラック顔料(カーボンブラック)	6			
	マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド122)		3		
	シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)			3	
	イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー128)				5
ステレンアクリル酸共重合体アンモニウム塩		1.5	1.5	1.5	1.5
グランドールPP1000 (水溶性分散剤)		6	5	5	6
マルチトース		0	1	1	0
グリセリン		6	8	10	8
トリエチレングリコールモノブチルエーテル		8	5	5	7
サーフィノール465		4.5	2	3	4
イオン交換水		残部	残部	残部	残部
吸収係数		5.5	3.5	3.5	5.6
吸収係数の偏差		1.026			

【0069】

【表5】

(11)

19

20

インクセット 5 (比較例)		ブラック インク組成物	マゼンタ インク組成物	シアン インク組成物	イエロー インク組成物
着色剤:	ブラック顔料(カーボンブラック)	3			
	マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド122)		3		
	シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)			2	
	イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー128)				3
ステレンアクリル酸共重合体アンモニウム塩		0.7	0.5	0.5	0.5
グラドールPP1000 (水溶性分散剤)		2	5	5	2
マルチトース		1	1	2	1
グリセリン		10	11	8	10
トリエチレングリコールモノブチルエーテル		8	10	10	10
サーフィノール465		0.05	0.5	0.5	0.06
イオン交換水		残部	残部	残部	残部
吸収係数		1.1	2.2	2.2	1.4
吸収係数の偏差		0.49			

【0070】

\* \* 【表6】

インクセット 6 (比較例)		ブラック インク組成物	マゼンタ インク組成物	シアン インク組成物	イエロー インク組成物
着色剤:	ブラック顔料(カーボンブラック)	3			
	マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド122)		3		
	シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)			2	
	イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー128)				3
ステレンアクリル酸共重合体アンモニウム塩		0.7	0.8	0.7	0.8
グラドールPP1000 (水溶性分散剤)		2	2	2	2
マルチトース		1	1	2	1
グリセリン		10	11	8	10
トリエチレングリコールモノブチルエーテル		8	10	10	10
サーフィノール465		0.05	0.05	0.04	0.06
イオン交換水		残部	残部	残部	残部
吸収係数		1.1	1.2	1.1	1.1
吸収係数の偏差		0.04			

【0071】

【表7】

(12)

21

22

インクセット 7 (比較例)		ブラック インク組成物	マゼンタ インク組成物	シアン インク組成物	イエロー インク組成物
着色剤:	ブラック顔料(カーボンブラック)	5			
	マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド123)		5		
	シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:4)			5	
	イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー109)				5
ステレンアクリル酸共重合体アンモニウム塩		1	1	1	1
グランドールPP1000 (水溶性分散剤)		1.5	1.5	1.5	1.5
マルチトース		1	1	1	1
グリセリン		9	9	9	9
トリエチレングリコールモノブチルエーテル		6	6	6	6
サーフィノール465		4	4	4	4
イオン交換水		残部	残部	残部	残部
吸収係数		5.6	5.8	5.4	4.9
吸収係数の偏差		0.15			

## 【0072】画像の評価試験

調製した各インクセットについて、下記のように色ムラ、凝集ムラおよび光沢ムラに関する各評価試験A～Cを行った。評価試験は、調製した各インクセットを搭載したインクジェットプリンターEM900C (セイコーエプソン株式会社製) を用いて、「フォトプリント紙、2」(セイコーエプソン株式会社製) にそれぞれ所定の条件の印刷を行い、得られた印刷画像について行った。

## 【0073】評価試験A: 画像の色ムラ

一次色 (C (シアン)、M (マゼンタ)、Y (イエロー)) および二次色 (R (レッド)、G (グリーン)、B (ブルー)) についてそれぞれ100% duty ベタパッチ (5cm×5cm) を印刷し、濃淡の色ムラが発生の有無を目視により確認した。結果は下記の評価基準にしたがって判定した。

【0074】評価A: 色ムラが見られない。

評価B: 若干の色ムラが発生しているが実用上許容される範囲内である。

評価C: 色ムラが顕著に発生している。

## 【0075】評価試験B: 画像の凝集ムラ

記録媒体へのインク吐出量の最大値を100%とした場合において、CMYの各三色をそれぞれ前記の吐出量の20%ずつ出力し、計60%の吐出量によって形成されるグレー色 (反射濃度1.0～1.2) の印刷画像を得た。なおここで、60%の吐出量とは、記録媒体へのインクの最大吐出を100%とした場合に、その60%のドット占有率 (ドット数換算) の画像を形成することが出来る量を意味する。この印刷画像の印刷部を、光学顕微鏡 (ニコン社製Profile Projector V12、倍率50倍) を用いて観察し、隣接する異なる色間ドットの様子を目視により観察した。なお、ここで反射濃度とは、グレッグマクベス社製スペクトロメトリー1により測定し

た反射OD値のことをいう。また参考として、実画像、すなわち高精細カラーデジタル標準画像データ (ISO/JIS-SCID) (名称ポートレートサンプル番号1、識別番号N1) を出力し、これらについても目視観察を行った。結果は下記の評価基準にしたがって判定した。

【0076】評価A: 異なる色間でのドットの凝集現象が全く見られない。

評価B: 若干のドット間の混色が見られるが、顕微鏡観察によらなければ実画像としては大きな差は見られない。

評価C: 異なる色間におけるドットの混色および融合が目立ち、その結果、あたかもドットが大きくことなったような現象が見られる。実画像でも粒状感が目立ち、画像品質は不良である。

## 【0077】評価試験C: 画像の光沢ムラ

一次色CMYおよび二次色RGBについてそれぞれ100%ベタパッチ (10cm×10cm) を印刷し、光沢度計 (日本電飾社製PG-1) を用いて75度光沢度を測定し、上記6色の光沢度について標準偏差を求めた。結果は下記の評価基準にしたがって判定した。

【0078】評価A: 標準偏差が10以下である (特定の色による光沢ムラは目立たない)。

評価B: 標準偏差が10より大きく20以下である (光沢ムラは目立たず実用上許容される範囲内である)。

評価C: 標準偏差が20より大きい (顕著な光沢ムラが見られる)。

【0079】以上より得られた結果は、表8に示されるとおりであった。

【0080】

【表8】

(13)

23

24

	色ムラ	凝集ムラ	光沢ムラ
インクセット1	A	A	A
インクセット2	A	A	A
インクセット3	A	A	A
インクセット4	B	B	C
インクセット5	B	C	C
インクセット6	C	C	C

10

フロントページの続き

(72)発明者 佐 野 強  
長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 石 本 文 治  
長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

Fターム(参考) 2C056 FC02  
2H086 BA52 BA53 BA59 BA60  
4J039 AD03 AD09 BA12 BA13 BA21  
BA32 BC07 BC09 BC10 BC11  
BC13 BC14 BC15 BC35 BC37  
BC50 BC51 BD02 BE01 BE12  
BE22 BE33 CA06 EA15 EA16  
EA17 EA19 EA29 EA33 EA42  
GA24

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-138232

(43)Date of publication of application : 14.05.2002

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

(21)Application number : 2000-337616

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 06.11.2000

(72)Inventor : SHIBATANI MASAYA  
ONISHI HIROYUKI  
SANO TSUYOSHI  
ISHIMOTO BUNJI

(54) INK SET, RECORDING METHOD USING THE SAME, AND RECORD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink set which can realize an excellent image free from uneven color, uneven coagulation, and uneven luster.

SOLUTION: This ink set contains at least two compositions, provided that each composition has an absorption coefficient  $K_a$  of 1.2 ml/m<sup>2</sup>/ms<sup>1/2</sup> or higher according to Bristow's method and that the standard deviation of the absorption coefficient  $K_a$  of each composition is within 0.1.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

[Claim(s)]

[Claim 1] The ink set whose standard deviation of this absorption coefficient Ka value of each ink constituent it is the ink set which comes to contain at least two or more sorts of ink constituents, and the absorption coefficients Ka shown by the Bristow method of each ink constituent are all or more 1.2 ml/m<sup>2</sup>/ms<sup>1/2</sup>, and is less than 0.1.

[Claim 2] The ink set according to claim 1 which comes to contain a cyano ink constituent, a Magenta ink constituent, and a yellow ink constituent at least.

[Claim 3] The ink set according to claim 1 which comes to contain a cyano ink constituent, a light cyanogen ink constituent, a Magenta ink constituent, a light Magenta ink constituent, and a yellow ink constituent at least.

[Claim 4] The ink set according to claim 2 or 3 which comes to contain a black ink constituent further.

[Claim 5] An ink set given in any 1 term of claims 1-4 whose ink constituent is the thing which comes to contain the pigment, the water, and the high-boiling point organic solvent as a coloring agent at least.

[Claim 6] The ink set according to claim 5 whose ink constituent comes to contain aqueous nature powder further.

[Claim 7] The ink set according to claim 6 whose aqueous nature powder is a styrene-(meta) acrylic-acid system water soluble resin.

[Claim 8] An ink set given in any 1 term of the claims 5-7 to which an ink constituent comes to contain a penetrating agent further.

[Claim 9] The ink set according to claim 8 whose penetrating agent is an acetylene glycol compound.

[Claim 10] An ink set given in any 1 term of claims 5-9 whose ink constituent is the thing which comes to contain a three or more carbon numbers [ of polyhydric alcohol ] alkyl ether derivative one to 15% of the weight further.

[Claim 11] An ink set given in any 1 term of claims 5-10 whose ink constituent is the thing which comes to contain a resin emulsion and/or inorganic-oxide colloid further.

[Claim 12] An ink set given in any 1 term of claims 1-11 used for the ink-jet record method.

[Claim 13] The record method are the record method of making an ink constituent adhering and printing to a record medium, and using the ink constituent of an ink set given [ as an ink constituent ] in any 1 term of claims 1-12.

[Claim 14] The ink-jet record method are the ink-jet record method of printing by breathing out the drop of an ink constituent and making it adhering to a record medium, and using the ink constituent of an ink set given [ as an ink constituent ] in any 1 term of claims 1-12.

[Claim 15] The record object in which record was performed by the method according to claim 13 or 14.

---

[Translation done.]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

Background of the Invention] The field this invention of invention relates to the ink set excellent in picture repeatability preferably used for the ink-jet record method.

[0002] The background technical ink-jet record method is the printing method which the globule of an ink constituent is made to fly and prints by making it adhere to record media, such as paper. This method has the feature [ picture / high-definition / high resolution and ] that it can print at high speed, with comparatively cheap equipment.

[0003] As for the ink constituent used for ink-jet record, what made water the principal component and contained wetting agents, such as a glycerol, for the purpose, such as a coloring component and blinding prevention, in this is common. As a coloring agent used for the ink constituent for ink-jet record, although many water soluble dyes are used from the reasons of solubility etc. to the height of the saturation of a coloring material, the abundance of the kind of coloring material which can be used, and water, many use of a pigment is also proposed from a viewpoint of the shelf life of an output picture recently.

[0004] Recently, the ink set which consists of two or more color ink constituents is prepared, and forming a color picture by ink-jet record by this is performed. Generally, formation of a color picture is performed by four colors of a yellow ink constituent, a Magenta ink constituent, and a cyano ink constituent which added the black ink constituent by the case further three colors. Furthermore, six colors which added the light cyanogen ink constituent and the light Magenta ink constituent to the ink constituent of these 4 color may perform color picture formation. If the permeability to the record medium of each ink constituent which constitutes an ink set, i.e., rate-of-absorption \*\*, differs sharply at this time It is color nonuniformity, condensation nonuniformity (namely, quality-of-image nonuniformity), and that gloss nonuniformity arises further and the picture repeatability of a record picture falls in the picture in which the secondary color or the contiguity dot for the Miyoshi color part using ink with slow rate of absorption causes color mixture before being absorbed on a record medium, consequently it is formed.

[0005] Generally in the picture which it is easy to carry out the laminating of the color-material pigment to a media front face in many cases, and is formed since rate of absorption is slow on the whole compared with color ink, color nonuniformity, condensation nonuniformity, and gloss nonuniformity tend to generate especially the pigment system ink that uses a pigment as a coloring agent.

[0006]

[Summary of the Invention] this invention person etc. acquired knowledge that the outstanding picture which does not almost have color nonuniformity, condensation nonuniformity, and gloss nonuniformity is realizable this time as an ink constituent to constitute in the ink set which comes to contain two or more pigment system ink constituents by controlling the absorption coefficient shown by the Bristow method in the predetermined range. this invention is based on this knowledge. Therefore, this invention sets offer of an ink set which realizes a good picture and the outstanding picture which does not especially have color nonuniformity, condensation nonuniformity, and gloss nonuniformity as the purpose.

[0007] And the ink set by this invention is an ink set which comes to contain at least two or more sorts of ink constituents, and the absorption coefficients  $K_a$  shown by the Bristow method of each ink constituent are all or more 1.2 ml/m<sup>2</sup>/ms<sup>1/2</sup>, and the standard deviation of this absorption coefficient  $K_a$  value of each ink constituent is less than 0.1.

[0008] Since the rate of absorption of each ink constituent used approximates according to the ink set of this invention and the secondary color or the contiguity dot for the Miyoshi color part formed on a record medium hardly causes color mixture before being absorbed by the record medium, color nonuniformity, condensation nonuniformity, i.e., quality-of-image nonuniformity, and the record picture that has further the outstanding picture repeatability of gloss nonuniformity which is not almost can be made to form.

[0009] In addition, since the rate of absorption of each ink component differs, color nonuniformity means that quality-of-image nonuniformity occurs in a specific color and a specific solid portion here, when a secondary color, the Miyoshi color, and a color are piled up. If the rate of absorption of rate of absorption of the ink of each color is slow unlike condensation nonuniformity, it will say that the dot lap of a secondary color or color ink which is different by part for the Miyoshi color part arises, and a rough deposit (granular feeling) occurs in the acquired picture. Moreover, since the ink absorptivity of each color differs, gloss nonuniformity means that only a specific color has a feeling of gloss, or reduce a feeling of gloss, and unnatural nonuniformity is discovered, when a printing

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

portion is seen.

[0010]

[Detailed Description of the Invention] The ink set by the ink set this invention is used for the recording method which used the ink constituent. With the recording method using the ink constituent, the recording method by the writing implement with for example, an ink-jet recording method, a pen, etc. and various kinds of other printing methods are held. The ink set especially by this invention is preferably used for the ink-jet record method.

[0011] The ink set by this invention comes to contain at least two or more sorts of ink constituents. The ink set by this invention comes to contain a cyano ink constituent, a light cyanogen ink constituent, a Magenta ink constituent, a light Magenta ink constituent, and a yellow ink constituent at least more preferably coming [ a cyano ink constituent, a Magenta ink constituent, and a yellow ink constituent ] at least. Furthermore, as for the ink set by this invention, it is desirable that it is the thing which comes to contain a black ink constituent further in addition to said ink constituent. And each these ink constituent used for the ink set by this invention is the Bristow method. the absorption coefficient  $K_a$  shown — or more 1.2 ml/m<sup>2</sup>/ms<sup>1/2</sup> — desirable — the standard deviation of 2.0 ml/m<sup>2</sup>/ms<sup>1/2</sup> / this absorption coefficient  $K_a$  value [ in / each ink constituent / it is or more 2.5 ml/m<sup>2</sup>/ms<sup>1/2</sup> more preferably two or more, and ] — zero to less than 0.5 — it comes out zero to less than 0.1 more preferably zero to less than 0.3, and is a certain thing

[0012] Here, it is Japan in the absorption coefficient  $K_a$  shown by the Bristow method. Generally, this absorption coefficient  $K_a$  puts the ink of a constant rate into the headbox which has the slit of specific width of face, can transfer this ink to the test paper stuck on the circumference of the rotation wheel which can be rotated, can find the amount of ink transition ( $V$  (ml/m<sup>2</sup>)) and contact time (ms) at this time, and can obtain them from these. In addition, the equipment used for the measurement for such a Bristow method is usually called the Bristow testing machine or dynamic scanning liquid absorption meter, for example, equipments, such as KMby consonance elaborate company 350D, are mentioned. Measurement using such equipment can be performed in slit span:1mm, slit width:5mm, a scanning condition:simple spiral method, the test paper:photograph print paper 2 (the SEIKO EPSON incorporated company make) (paper which has a peak in 10–40nm in the pore distribution by method of mercury penetration (JAPAN TAPPI No.48)), and the measurement conditions of bottom of ordinary temperature \*\*.

[0013] Said amount of ink transition ( $V$  (ml/m<sup>2</sup>)) can also be called ink absorbed dose to a record medium, and can usually be calculated as follows. A wheel is rotated until it is first absorbed completely in the rotational speed (namely, traverse speed of paper) of a predetermined rotation wheel by the test paper whose ink in a headbox is a record medium using the Bristow testing machine. Next, the trace length of the ink to which it transferred on the test paper is measured, and a lower formula (1), therefore the amount  $V$  of ink transition are calculated.

$V(\text{ml/m}^2) = X (\text{mul}) \times 1000 / (B(\text{mm}) \times \text{slit length (mm)})$  (1) ( $X$  expresses the ink addition (mul) to a headbox among a formula, and  $B$  expresses the trace length (mm) of the ink to which it transferred on the test paper)

[0014] On the other hand, contact time ( $T$  (ms)) expresses the time when ink and paper touch, and is found from the following formula (2).

Traverse speed of  $T(\text{ms}) = \text{slit width (mm)} \times 1000 / \text{paper (mm/s)}$  (2) [0015] The graph which can be expressed with the following formula (3) is obtained by changing the rotational speed of a rotation wheel one by one, performing the above operation similarly for every rotational speed, and plotting the obtained amount  $V$  of ink transition, and the square root of contact time  $T$ . From the inclination of this graph, the absorption coefficient  $K_a$  in this ink constituent is called for.

$V = V_r + K_a \cdot 1/2 (T - T_w)$  (3) (among a formula,  $V_r$  calls it a roughness factor (ml/m<sup>2</sup>), and is equivalent to the amount of ink included in unevenness of the front face of paper, and  $T_w$  gets wet and says the thing of time (ms))

[0016] On the other hand, since the Bristow method is a thing based on the Lucas-Washburn formula (the following formula (4)) about vas-capillare osmosis, it is known that the following relational expression (5) will consist of this formula between the amount  $V$  of ink transition and contact time  $T$ .

$h = (r \gamma \cos \theta - t / 2 \eta) \cdot 1/2$  (4) (in the surface tension of ink, and  $\cos \theta$ , the contact angle of the test paper and ink and  $r$  express the average pore radius of the test paper, and  $\eta$  expresses [ the inside of a formula, and  $h$  / the depth of penetration of the ink to the test paper, and  $\gamma$  ] the viscosity of ink)

[0017]

$V = A \cdot 1/2 (r \gamma \cos \theta - t / 2 \eta)$  (5) ( $\gamma$ ,  $\cos \theta$ , and  $r$  and  $\eta$  are the same as a formula (4) among a formula, and  $A$  is a constant related to the property of the test paper)

[0018] Therefore, from the above-mentioned formula (3) and (5), since the relation of the following formula (6) is materialized, an absorption coefficient  $K_a$  can be expressed as functions, such as the viscosity  $\eta$  of an ink constituent, and surface tension  $\gamma$ . That is, as for an absorption coefficient  $K_a$ , it is possible to make it change by changing suitably the viscosity  $\eta$  and surface tension  $\gamma$  of an ink constituent.

$K_a = A \cdot 1/2 (r \gamma \cos \theta / 2 \eta)$  (6) [0019] In this invention, as the absorption coefficient  $K_a$  of the ink constituent used described above, as long as it is or more 1.2 ml/m<sup>2</sup>/ms<sup>1/2</sup> at least, the viscosity and surface tension of an ink constituent are selectable suitably. usually, the viscosity of an ink constituent — 20 degrees C — setting — 1.0–10mPa — desirable — 2.5–4.5mPa — it is — moreover, the surface tension of an ink constituent — 10–100 mN/m — desirable — 30–40 mN/m — it is — further — pH of an ink constituent — 6.5–10.5 — it is 8.0–8.8 preferably When the numerical conditions about a record medium like the average pore radius of a record medium can be known beforehand, according to the value, you may adjust the viscosity and surface tension of an ink constituent. As an average pore radius of the record medium used in this invention, 2nm – 50 micrometers are the range of 0.5 micrometers – 3 micrometers preferably, for example. Moreover, as a contact angle  $\theta$  of ink and a

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



record medium, it is the range of 10 – 25 degrees preferably 5 to 50 degrees, for example.

[0020] In this invention, the viscosity and surface tension of each ink constituent can be adjusted by choosing suitably the kind of the coloring agent which constitutes an ink constituent, aqueous nature powder, a penetrating agent, the main solvent, and other components, and composition. That is, the absorption coefficient  $K_a$  of an ink constituent can be suitably changed by choosing suitably the kind of these components and composition which constitute an ink constituent.

[0021] By specifically raising the concentration in the ink constituent of the dispersion liquid of the pigment used as a coloring agent, the viscosity as the whole ink constituent can be made to be able to increase, it can swerve, and, therefore, the absorption coefficient of an ink constituent can be reduced. At this time, it is also still more possible by adjusting the amount of the aqueous nature powder used to change the physical properties of pigment dispersion liquid. Moreover, by making the amount of the penetrating agent used in an ink constituent increase, the viscosity of an ink constituent can be reduced, consequently the absorption coefficient of an ink constituent can be increased. Moreover, a low-boiling point organic solvent usually has the operation which reduces the viscosity of an ink constituent (that is, an absorption coefficient is increased) among usable solvents, it is one side, and since a high-boiling point organic solvent has the operation which makes the viscosity of an ink constituent increase (that is, an absorption coefficient is reduced), it may adjust the absorption coefficient of an ink constituent by using these solvents, choosing them suitably. Furthermore, the absorption coefficient of an ink constituent can be adjusted also by using suitably other components of a resin emulsion, a saccharide, an inorganic substance, etc. In addition, in showing thickening by the solid-content concentration elevation by the aforementioned instantiation mixing material, and the general physical-properties change when not taking a chemical correlation into consideration, and preparing an ink constituent in this invention, it is not necessarily restricted to these examples. That is, unless it can make an ink constituent breathe out stably and the shelf life of record quality of image or ink is reduced in preparing an ink constituent, the absorption coefficient of an ink constituent can be suitably changed by changing the kind of constituent in an ink constituent, and composition.

[0022] Since it is required for the standard deviation of each absorption coefficient  $K_a$  value of the ink constituent used in the ink set by this invention again to be less than 0.1 fundamentally, the viscosity and surface tension can be adjusted for every ink constituent so that the standard deviation of each absorption coefficient  $K_a$  value may serve as the aforementioned value. Furthermore, the viscosity and surface tension of each ink constituent can be adjusted by choosing suitably the composition and the kind of component which constitute each ink constituent as described above.

[0023] In addition, standard deviation here can be calculated according to the following formula (7) from the value of the absorption coefficient  $K_a$  of each ink constituent used for an ink set.

[0024]

(Standard deviation)  $= (\text{distribution})^{1/2} = (V)^{1/2} = \{ \sigma(K_a(n) - K_a(\text{ave}))^2 / (n-1) \}^{1/2}$  (7)  $n$  shows the number of the ink constituents which constitute an ink set among the [above-mentioned formula.  $K_a(1)$ ,  $K_a(2)$ , ...,  $K_a(n)$  The value of the absorption coefficient for every ink constituent which constitutes an ink set is shown, and  $K_a(\text{ave})$  shows the average of the absorption coefficient of each ink constituent which constitutes an ink set. It is and asks from the following formula (8).

$K_a(\text{ave}) = (K_a(1) + K_a(2) + \dots + K_a(n)) / n$  (8)

[0025] The ink constituent used in an ink constituent this invention, Although any ink constituent is usable as long as the standard deviation of the absorption coefficient  $K_a$  value of each ink constituent used by the absorption coefficient  $K_a$  shown by the Bristow method of an ink constituent, being or more 1.2 ml/m<sup>2</sup>/ms<sup>1/2</sup> at least can carry out to less than 0.1, this ink constituent comes to contain the pigment, the water, and the high-boiling point organic solvent as a coloring agent at least fundamentally preferably.

[0026] In a coloring agent this invention, it is desirable to use a pigment as a coloring agent used for an ink constituent. In this invention, an inorganic pigment and an organic pigment can be used as a pigment.

[0027] In addition to titanium oxide and an iron oxide, as an inorganic pigment, the carbon black manufactured by well-known methods, such as the contacting method, the furnace method, and thermal \*\*, can be used. Moreover, as an organic pigment, they are an azo pigment (an azo lake, insoluble azo pigment, a disazo condensation pigment, a chelate azo pigment, etc. are included) and a polycyclic formula pigment. (Phthalocyanine-pigment, perylene pigment, peri non pigment, anthraquinone pigment, Quinacridone pigment, dioxazine pigment, thioindigo pigment, isoindolinone pigment, kino FURARON pigment, etc. and color) chelates (for example, a basic dye type chelate, an acid-dye type chelate, etc.), a nitro pigment, an oximido pigment, an aniline black, etc. can be used. [ for example, ]

[0028] As the pigment which will be preferably used in the case of a yellow ink constituent if an example is furthermore given C.I.Pigment Yellow 1, C.I.Pigment Yellow 2, C.I.Pigment Yellow 3, C.I.Pigment Yellow 12, and C.I.Pigment Yellow 13, C.I.Pigment Yellow 14C, C.I.Pigment Yellow 16, C.I.Pigment Yellow 17, C.I.Pigment Yellow 73, C.I.Pigment Yellow 74, and C.I.Pigment Yellow 75 and C.I.Pigment Yellow 83 and C.I.Pigment Yellow 93, C.I.Pigment Yellow 95, C.I.Pigment Yellow 97, C.I.Pigment Yellow 98, C.I.Pigment Yellow 109, and C.I.Pigment Yellow 110 and C.I.Pigment Yellow 114 and C.I.Pigment Yellow 128 and C.I.Pigment Yellow 129 and C.I.Pigment Yellow 138 and C.I.Pigment Yellow 150 and C.I.Pigment Yellow 151, C.I.Pigment Yellow 154, C.I.Pigment Yellow 155, C.I.Pigment Yellow 180, C.I.Pigment Yellow 185, etc. are mentioned. C.I.Pigment Yellow 74 grade is mentioned more preferably.

[0029] Moreover, it is a pigment which is used preferably in the case of a Magenta ink constituent. C.I.Pigment Red 5, C.I.Pigment Red 7, C.I.Pigment Red 12, C.I.Pigment Red 48 (calcium), C.I.Pigment Red 48(Mn) C.I.Pigment Red 57 (calcium), C.I.Pigment Red 57:1, C.I.Pigment Red 112, C.I.Pigment Red 122, C.I.Pigment Red 123, C.I.Pigment Red

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

168, and C.I.Pigment Red 184 and C.I.Pigment Red 202 etc. — it is mentioned as an example C.I.Pigment Red 122 grade is mentioned more preferably. In a light Magenta ink constituent, the thing same as a pigment used preferably as said Magenta ink constituent is mentioned as an example. Usually, a light Magenta ink constituent has the depth of shade thinner than a Magenta ink constituent, and can be prepared by changing composition of the component of the pigment used and others suitably.

[0030] Furthermore, it is a pigment which is used preferably in the case of a cyano ink constituent. C. I.Pigment Blue 1, C.I.Pigment Blue 2, C.I.Pigment Blue 3, C.I.Pigment Blue 15:3, C.I.Pigment Blue 15:4, C.I.Pigment Blue 15:34, C.I.Pigment Blue 16, C.I.Pigment Blue 22, C.I.Pigment Blue 60, C.I.Vat Blue 4, and C.I.VatBlue 60 are mentioned. C.I.Pigment Blue 15:3 grade is more preferably mentioned as an example. In a light cyanogen ink constituent, the thing same as a pigment used preferably as said cyano ink constituent is mentioned as an example. Usually, a light cyanogen ink constituent has the depth of shade thinner than a cyano ink constituent, and can be prepared by changing composition of the component of the pigment used and others suitably.

[0031] As the carbon black which is used preferably in the case of a black ink constituent Mitsubishi Chemical 2300 [No.], No.900, MCF88, No.33, No.40, No.45, No.52, MA7, MA8 and MA100, No2200B, etc., Colombia Raven5750, Raven5250, Raven5000, Raven3500 and Raven1255, Raven700 grade, Regal 400R by Cabot Corp., Regal 330R, Rega 1660R, Mogul L, Monarch700, Monarch800, Monarch880, Monarch900 and Monarch1000, Monarch 1100, Monarch 1300, Monarch 1400 grade, Degussa make Color Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, Color Black S150, Color Black S160, Color BlackS170, Printex35, Printex U, Printex V, Printex 140U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, and Special Black 4 grade are mentioned as an example.

[0032] in this invention, a coloring agent is independent — or two or more sorts can be mixed and it can use In this invention, although especially the addition of the coloring agent in an ink constituent is not limited, it is 1 – 10% of the weight of a range to an ink constituent preferably, and is 1 – 5% of the weight of a range more preferably.

[0033] As the high-boiling point organic solvent used for an ink constituent in a high-boiling point organic-solvent this invention Although there is especially no limit as long as it is meltable in water, preferably For example, ethylene glycol, A diethylene glycol, a triethylene glycol, a polyethylene glycol, A polypropylene glycol, a propylene glycol, a butylene glycol, 1, 2, 6-hexane triol, a thioglycol, a hexylene glycol, Polyhydric alcohol, such as a glycerol, trimethylolethane, and a trimethylol propane Ethylene glycol monoethyl ether, an ethylene glycol monobutyl ether, The diethylene-glycol monomethyl ether, a diethylene glycol monoethyl ether, The alkyl ether of polyhydric alcohol, such as the TORIECHIEREN glycol monomethyl ether and the triethylene-glycol monoethyl ether A urea, 2-pyrrolidone, a N-methyl-2-pyrrolidone, 1, 3-dimethyl-2-imidazolidinone, a triethanolamine, etc. are raised.

[0034] As for a pigment usable as a coloring agent, in an aqueous nature powder this invention, it is desirable to make aqueous nature powder distribute in a water medium. Therefore, in this invention, an ink constituent has a desirable bird clapper, including aqueous nature powder further. As aqueous nature powder in this invention, although there is especially no limit, it can use the dispersant commonly used although pigment dispersion liquid are prepared, for example, a macromolecule dispersant.

[0035] In this invention, a styrene-(meta) acrylic-acid system water soluble resin is mentioned as desirable aqueous nature powder. Specifically, a styrene acrylic-acid copolymer ammonium salt, gold [ GURAN / PP / 1100 (styrene acrylic emulsion (Dainippon Ink make)) ], etc. are mentioned. As for a styrene-(meta) acrylic-acid system water soluble resin, it is desirable to a pigment 0.1 – 1 weight section and to be preferably contained in an ink constituent at a rate of 0.3 – 1 weight section \*\* by the amount conversion of solid contents. In addition, a styrene-acrylic copolymer needs a water-soluble thing here, and as for the molecular weight, 1,000 to about 15,000 are desirable, and it is 3,000 to about 10,000 more preferably. Moreover, the ratio of the portion originating in a styrene-monomer portion and the portion originating in an acrylic acid (meta) may be determined as an index in the acid number, and therefore, according to the desirable mode of this invention, as for the acid number of this resin, 50 to about 200 are desirable, and it is 70 to about 150 more preferably.

[0036] In a penetrating agent this invention, an ink constituent has a desirable bird clapper, including a penetrating agent further. If it is a compound or a solvent etc. to which the surface tension of solution can be reduced as such a penetrating agent, there is especially no limit, for example, an acetylene glycol compound, the water-soluble organic solvent, etc. can illustrate it as a desirable thing. These can use together independent use or two sorts or more.

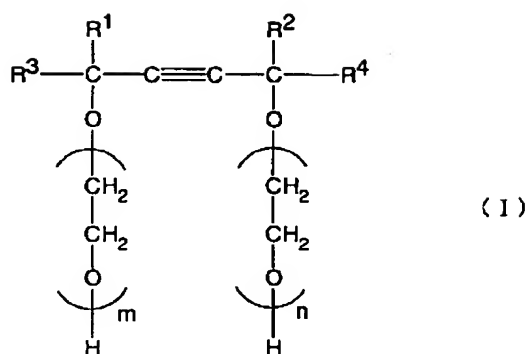
[0037] As such a water-soluble organic solvent 1, such as glycol butyl-ethers [ , such as carbitols, such as cellosolves, such as lower alcohols, such as \*\* ethanol, and propanol, an ethylene glycol monomethyl ether, and ethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, and a diethylene glycol monoethyl ether, an ethylene glycol monochrome-n-butyl ether, and a diethylene-glycol-n-butyl ether, ] and 1, 2-hexandiol, 1, and 2-octanediol, and 2-alkyl diols can be illustrated.

[0038] According to the desirable mode of this invention, an ink constituent comes to contain an acetylene glycol compound as a penetrating agent. Here, as a desirable example of an acetylene glycol compound, the compound expressed with the following formula (I) is mentioned.

[0039]

[Formula 1]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



[0040] [0 ≤ m+n ≤ 50, and R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> express independently an alkyl group (preferably alkyl group of carbon numbers 1-6) among the above-mentioned formula.]

[0041] All [ 5-dimethyl-1-hexyne-3 / 2, 4, 7, the 9-tetramethyl-5-crepe de Chine -4, 7-diol, 3, the 6-dimethyl-4-octyne -3, 6-diol, 3, and ] etc. is preferably mentioned in the compound expressed with the above-mentioned formula (1). It is also possible to use commercial elegance as a compound expressed with a formula (1), and ORUFINY, SAFI Norian 82, SAFI Norian 440, SAFI Norian 465, SAFI Norian 485 (all are the products made from Air Products and Chemicals, Inc.), etc. are mentioned as the example. These are independent, or are used together two or more kinds, and may be added.

[0042] In the ink constituent by this invention, although especially the addition of a penetrating agent is not limited, it is 0.05 - 5% of the weight of a range to an ink constituent preferably, and is 0.1 - 3% of the weight of a range more preferably.

[0043] In the ink constituent used in the main solvent and other component this inventions, the mixed liquor of water or water, and a water-soluble organic solvent is suitable for the main solvent. Pure water, such as ion exchange water, ultrafiltration water, a Milli Q water, and distilled water, or ultrapure water can be used for water. Moreover, by using the water which sterilized by UV irradiation or hydrogen-peroxide addition, since generating of mold or a bacterium can be prevented when carrying out the mothball of the ink constituent, it is suitable.

[0044] In the ink constituent in this invention, as for the content of the water as a main solvent, it is desirable that it is 40 - 90 % of the weight to an ink constituent, and it is still more desirable that it is 55 - 80 % of the weight.

[0045] According to the desirable mode of this invention, an ink constituent has a still more desirable bird clapper, including a three or more carbon numbers [ of polyhydric alcohol ] alkyl ether derivative one to 15% of the weight. As an example of the alkyl ether derivative of such polyhydric alcohol, the diethylene-glycol monobutyl ether, the triethylene-glycol monobutyl ether, the propylene-glycol monobutyl ether, the dipropylene-glycol monobutyl ether, etc. are mentioned.

[0046] In this invention, an ink constituent has a desirable bird clapper, including an organic solvent further. This organic solvent is a low-boiling point organic solvent preferably, and a methanol, ethanol, n-propyl alcohol, iso-propyl alcohol, n-butanol, a sec-butanol, a tert-butanol, an iso-butanol, n-pentanol, etc. are raised as the desirable example. Especially monohydric alcohol is desirable. The low-boiling point organic solvent has the effect which shortens the drying time of an ink constituent.

[0047] 0.5 - 10% of the weight of the ink constituent of the addition of the low-boiling point organic solvent is desirable, and it is 1.5 - 6% of the weight of a range more preferably. Moreover, 0.5 - 40% of the weight of the ink constituent of the addition of a high-boiling point organic solvent is desirable, and it is 2 - 20% of the weight of a range more preferably.

[0048] According to the desirable mode of this invention, an ink constituent can contain a surfactant. As an example of a desirable surfactant, they are anionic surfactants (for example, ammonium salt of dodecyl BENZERU sulfonic-acid sodium, lauryl acid sodium, and polyoxyethylene-alkyl-ether sulfate etc.). Nonionic surfactants (for example, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl ester, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, polyoxyethylene alkylamine, polyoxyethylene alkylamide, etc.) are mentioned; independent or two sorts or more can be mixed, and these can be used. Moreover, it is also possible to use an acetylene glycol compound (for them to be SAFI Norians 82, 104, 440, 465, and 485 (for all to be the products made from Air Products and Chemicals Inc.) to Olefin Y and a row).

[0049] According to the desirable mode of this invention, the ink constituent may contain the resin emulsion. Here, a continuous phase is water and a resin emulsion means the emulsion whose dispersed phases are the following resinous principles. As a resinous principle of a dispersed phase, an acrylic-acid (meta) system water soluble resin, a vinyl acetate system resin, a styrene-butadiene system resin, a vinyl chloride system resin, an acrylic-styrene resin, a butadiene system resin, a styrene resin, bridge formation acrylic resin, bridge formation styrene resin, a benzoguanamine resin, phenol resin, silicone resin, an epoxy resin, etc. are raised.

[0050] As for this resin, according to the desirable mode of this invention, it is desirable that it is a polymer having a hydrophilic portion and a hydrophobic portion. Moreover, although it is not limited especially as long as the particle diameter of these resinous principles forms an emulsion, about 150nm or less is desirable, and is about 5-100nm more preferably.

[0051] These resin emulsions can be obtained by carrying out the distributed polymerization of the resin monomer

**THIS PAGE BLANK (b)(7)(D)**

underwater with a surfactant by the case. For example, the emulsion of an acrylic-acid (meta) system water soluble resin or a styrene-(meta) acrylic-acid system water soluble resin can be obtained by carrying out the distributed polymerization of an acrylic ester (meta) or (meta) an acrylic ester, and the styrene underwater with a surfactant. As for the rate of mixture with a resinous principle and a surfactant, it is desirable to usually carry out to 10:1 to about 5:1. The water resistance of a better ink constituent and permeability are acquired because the amount of the surfactant used is in the aforementioned range. Although especially a surfactant is not limited, the surfactant described above as a desirable example is mentioned.

[0052] moreover, the rate of the resin as a dispersed phase component, and water — the resin 100 weight section — receiving — water 60 — the 400 weight sections — the range of the 100 — 200 weight section is preferably suitable

[0053] In this invention, an ink constituent is 1 — 25% of the weight of a range preferably [ containing a resin emulsion so that the resinous principle may become 0.1 — 40% of the weight of an ink constituent ], and more preferably. A resin emulsion suppresses osmosis of a coloring component and has the effect which promotes fixing to a record medium. Moreover, depending on the kind of resin emulsion, a coat can be formed in an ink image front face on a record medium, and the scuff resistance of a printing object can be raised.

[0054] According to the desirable mode of this invention, a bird clapper can do an ink constituent including inorganic-oxide colloid (it is also called an inorganic-oxide sol). In this invention, inorganic-oxide colloid means the colloidal solution which it becomes from the organic solvent which a dispersion medium mixes with water or water to fitness, and a dispersoid becomes from the ultrafine particle of an inorganic oxide. As an inorganic oxide, although a silicic anhydride ( $\text{SiO}_2$ ), an alumina (aluminum  $2\text{O}_3$ ), etc. of the amount of macromolecules are mentioned, it is not limited to these. About 1–100nm is common, the range of it is 1–20nm preferably, and the range of the particle size of the ultrafine particle of an inorganic oxide is 1–10nm more preferably. Moreover, the dispersion medium of inorganic-oxide colloid has a common mixed solvent with the organic solvent, for example, a methanol, which has water or water, and good compatibility, ethanol, isopropyl alcohol, n-propanol, etc. Inorganic-oxide colloid is obtained by distributing the ultrafine particle of the above-mentioned inorganic oxide in the underwater or above-mentioned organic solvent. What distributed the ultrafine particle of the above-mentioned inorganic oxide underwater is called organosol in the thing which the hydrosol and the organic solvent were made to distribute.

[0055] As such inorganic-oxide colloid, it is also possible to use a commercial thing. As the example, it is the snow tex which made the ultrafine particle of the silicic anhydride of the amount of macromolecules distribute underwater. S, snow tex N, snow tex C, snow tex SS, snow tex XS, snow tex 20, snow tex 30, snow tex 40 (above product made from Nissan chemistry), Cataloid SI-350, Cataloid SI-500, Cataloid SI-30, Cataloid S-20L, Cataloid S-20H, Cataloid S-30L, Cataloid S-30H, Cataloid SI-40 (above Du Pont make) etc. is mentioned. Moreover, it is an alumina sol as colloid which made the ultrafine particle of an alumina distribute underwater. 100 Alumina sol 200 Alumina sol 520 (above product made from Nissan chemistry) etc. is mentioned. OSCAL-1432 (isopropyl alcohol sol; product made from catalyst Chemicals industry) which distributed the ultrafine particle of the silicic anhydride of the amount of macromolecules in the organic solvent can be used. pH of the inorganic-oxide colloidal solution of the above-mentioned marketing has many which are adjusted acid or alkaline. This is because the stable distribution field of inorganic-oxide colloid exists in an acidity and alkalinity side, and when adding the commercial inorganic-oxide colloidal solution in ink, it is necessary to add it in consideration of pH of the stable distribution field of inorganic-oxide colloid, and pH of ink.

[0056] Although the addition of inorganic-oxide colloid takes into consideration the kind and its aggregate and may be determined suitably, about 0.1 — 15% of the weight of its ink constituent is desirable, and it is about 0.5 — 5.0% of the weight of a range more preferably, for example. Moreover, you may add two or more inorganic-oxide colloid.

[0057] According to the desirable mode of this invention, the cyano ink constituent by this invention may contain sugar. As an example of a saccharide, a monosaccharide, a disaccharide, oligosaccharide (a trisaccharide and a tetrasaccharide are included), and polysaccharide are raised, and a glucose, a mannose, a fructose, a ribose, a xylose, arabinose, a galactose, an aldonic acid, a GURUSHI seal, a sorbitol, a cellobiose, a lactose, a sucrose, a trehalose, a maltotriose, etc. are raised preferably. Here, polysaccharide means the sugar of a wide sense and suppose that it uses for the meaning containing the matter which exists in natures, such as an alginic acid, alpha-cyclodextrin, and a cellulose, widely.

[0058] Moreover, as a derivative of these saccharides, they are the reducing sugar (for example, sugar-alcohol (general formula  $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$  it is expressed with OH (it is here and the integer of  $n=2-5$  is expressed)), oxidization sugar, amino acid (for example, an aldonic acid, a uronic acid, etc.), a thiosugar, etc. are raised.) of said saccharide. Especially sugar-alcohol is desirable and a maltitol, a sorbitol, etc. are raised as an example. the content of these saccharides — an ink constituent — 0.5 — 30% of the weight of the range is preferably suitable 0.1 to 40% of the weight

[0059] The ink constituent by this invention can add the blinding inhibitor of a nozzle, antiseptics, an antioxidant, a conductivity regulator, pH regulator, a dissolution assistant, a viscosity controlling agent, an osmosis accelerator, a surface tension regulator, an oxygen absorbent, etc. further.

[0060] In independent or the inside of each group, and each between groups one, two or more sorts can be chosen, it can mix, and other arbitrary components described above in this invention again can also be used.

[0061] The ink set by the record method this invention can be used for the recording method which an ink constituent is made to adhere and prints to a record medium. According to another mode of this invention, the drop of the ink constituent of the aforementioned ink set is breathed out, and the ink-jet record method of printing by



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

making this drop adhering to a record medium is offered. The ink set by this invention can use a common pigment advantageously in the ink-jet record method used for the coloring agent. Moreover, according to this invention, the record object recorded by these record methods is also offered.

[0062]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, these do not limit the range of this invention. In addition, in the following, the addition expressed the weight of an active principle with weight % to an ink constituent.

[0063] The ink sets 1-7 which consist of an ink constituent of each composition shown in the table below manufacture of an ink set were created. Among these, the ink sets 1-3 are equivalent to the ink set by this invention, and the ink sets 4-7 are equivalent to the example of comparison. In addition, the bottom of the following measurement condition is asked for the absorption coefficient in front Naka by the Bristow method for each [ which constitutes an ink set ] ink constituent of every. In addition, since the physical properties of pigment dispersion liquid and a dispersing element change with colors, even if it adjusts all composition of those other than the pigment which is a coloring agent to the same ratio, the absorbancy index of the ink constituent of each color does not usually become fixed (for example, ink set 7 reference which is an example of comparison).

[0064]

Measurement conditions of the Bristow method Dynamic scanning liquid absorption meter: Consonance elaborate company make KM350D Slit span: 1mm Slit width : 5mm Scanning method : Simple spiral method Test paper :

Photograph print paper 2 (the SEIKO EPSON incorporated company make)

(Method of mercury penetration (JAPAN TAPPI No.48))

Paper which has a peak in 10-40nm in the pore distribution boiled and depended

Measurement temperature : 20 degrees C [0065]

[Table 1]

インクセット 1		ブラック インク組成物	マゼンタ インク組成物	シアン インク組成物	イエロー インク組成物
着色剤:	ブラック顔料(カーボンブラック)	3			
	マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド122)		3		
	シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)			2	
	イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー128)				3
スチレンアクリル酸共重合体アンモニウム塩		1.5	1.0	1.5	1.2
グランドールPP1000 (水溶性分散剤)		5	6	6	6
マルチトース		1.0	0	0	0
グリセリン		12	10	7	11
トリエチレングリコールモノブチルエーテル		5	4	6	5
サーフィノール465		0.5	0.6	0.5	0.5
イオン交換水		残部	残部	残部	残部
吸収係数		2.9	2.7	2.8	2.7
吸収係数の偏差		0.083			

[0066]

[Table 2]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

インクセット 2		ブラック インク組成物	マゼンタ インク組成物	シアン インク組成物	イエロー インク組成物
着色剤:	ブラック顔料(カーボンブラック)	5			
	マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド122)		3		
	シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)			2	
	イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー128)				3
スチレンアクリル酸共重合体アンモニウム塩		1.5	1.2	1.7	1.5
グランドールPP1000 (水溶性分散剤)		8	7	8	8
マルチトース		0	1	0	0
グリセリン		11	10	11	10
トリエチレングリコールモノブチルエーテル		8	8	7	6
サーフィノール465		6	4	3	4
イオン交換水		残部	残部	残部	残部
吸収係数		3.9	3.8	3.8	3.8
吸収係数の偏差		0.043			

[0067]

[Table 3]

インクセット 3		ブラック インク組成物	マゼンタ インク組成物	シアン インク組成物	イエロー インク組成物
着色剤:	ブラック顔料(カーボンブラック)	6			
	マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド123)		5		
	シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:4)			4.5	
	イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー128)				5
スチレンアクリル酸共重合体アンモニウム塩		1.5	1.5	1.5	1.0
グランドールPP1000 (水溶性分散剤)		6	5	6	6
マルチトース		0	0	0	0
グリセリン		6	8	9	8
トリエチレングリコールモノブチルエーテル		8	7.5	7.5	7
サーフィノール465		4.5	4	3.5	4
イオン交換水		残部	残部	残部	残部
吸収係数		5.5	5.4	5.4	5.6
吸収係数の偏差		0.083			

[0068]

[Table 4]

**THIS PAGE BLANK (USP 10)**

インクセット 4 (比較例)		ブラック インク組成物	マゼンタ インク組成物	シアン インク組成物	イエロー インク組成物
着色剤:	ブラック顔料(カーボンブラック)	6			
	マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド122)		3		
	シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)			3	
	イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー128)				5
スチレンアクリル酸共重合体アンモニウム塩		1.5	1.5	1.5	1.5
グランドールPP1000 (水溶性分散剤)		6	5	5	6
マルチトース		0	1	1	0
グリセリン		6	8	10	8
トリエチレングリコールモノブチルエーテル		8	5	5	7
サーフィノール465		4.5	2	3	4
イオン交換水		残部	残部	残部	残部
吸収係数		5.5	3.5	3.5	5.6
吸収係数の偏差		1.026			

[0069]

[Table 5]

インクセット 5 (比較例)		ブラック インク組成物	マゼンタ インク組成物	シアン インク組成物	イエロー インク組成物
着色剤:	ブラック顔料(カーボンブラック)	3			
	マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド122)		3		
	シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)			2	
	イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー128)				3
スチレンアクリル酸共重合体アンモニウム塩		0.7	0.5	0.5	0.5
グランドールPP1000 (水溶性分散剤)		2	5	5	2
マルチトース		1	1	2	1
グリセリン		10	11	8	10
トリエチレングリコールモノブチルエーテル		8	10	10	10
サーフィノール465		0.05	0.5	0.5	0.06
イオン交換水		残部	残部	残部	残部
吸収係数		1.1	2.2	2.2	1.4
吸収係数の偏差		0.49			

[0070]

[Table 6]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



インクセット 6 (比較例)		ブラック インク組成物	マゼンタ インク組成物	シアン インク組成物	イエロー インク組成物
着色剤:	ブラック顔料(カーボンブラック)	3			
	マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド122)		3		
	シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)			2	
	イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー128)				3
ステレンアクリル酸共重合体アンモニウム塩		0.7	0.8	0.7	0.8
グランドールPP1000 (水溶性分散剤)		2	2	2	2
マルチトース		1	1	2	1
グリセリン		10	11	8	10
トリエチレングリコールモノブチルエーテル		8	10	10	10
サーフィノール465		0.05	0.05	0.04	0.06
イオン交換水		残部	残部	残部	残部
吸収係数		1.1	1.2	1.1	1.1
吸収係数の偏差		0.04			

[0071]

[Table 7]

インクセット 7 (比較例)		ブラック インク組成物	マゼンタ インク組成物	シアン インク組成物	イエロー インク組成物
着色剤:	ブラック顔料(カーボンブラック)	5			
	マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド123)		5		
	シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:4)			5	
	イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー109)				5
ステレンアクリル酸共重合体アンモニウム塩		1	1	1	1
グランドールPP1000 (水溶性分散剤)		1.5	1.5	1.5	1.5
マルチトース		1	1	1	1
グリセリン		9	9	9	9
トリエチレングリコールモノブチルエーテル		6	6	6	6
サーフィノール465		4	4	4	4
イオン交換水		残部	残部	残部	残部
吸収係数		5.6	5.8	5.4	4.9
吸収係数の偏差		0.15			

[0072] About each ink set in which the picture carried out evaluation test manufacture, each evaluation examination A-C about color nonuniformity, condensation nonuniformity, and gloss nonuniformity was performed as follows. Using ink jet printer EM900C (the SEIKO EPSON incorporated company make) which carried each prepared ink set, the evaluation examination printed predetermined conditions on "the photograph print paper 2" (the SEIKO EPSON incorporated company make), respectively, and followed the acquired printing picture.

[0073] Evaluation examination A: duty all over patch (5cmx5cm) was printed 100%, respectively about the color nonuniformity primary color (C (cyanogen), M (Magenta), Y (yellow)) and secondary color (R (red), G (green), B (blue)) of a picture, and the color nonuniformity of a shade checked the existence of generating by viewing. The result was judged in accordance with the following error criterion.

[0074] Evaluation A: Color nonuniformity is not seen.

Evaluation B: Although some color nonuniformity has occurred, it is within the limits permitted practically.

Evaluation C: Color nonuniformity has occurred notably.

[0075] Evaluation examination B: When maximum of the ink discharge quantity to the condensation nonuniformity record medium of a picture was made into 100%, the aforementioned discharge quantity outputted three colors each of CMY by a unit of 20%, respectively, and the printing picture of the gray color (reflection density 1.0-1.2) formed of a total of 60% of discharge quantity was acquired. In addition, 60% of discharge quantity means the amount which can form the picture of 60% of the dot pulse duty factor (the number conversion of dots) here, when the maximum \*\*\*\* of the ink to a record medium is made into 100%. The printing section of this printing picture was observed using the optical microscope (one 50 times the scale factor [ Profile Projector V12 by NIKON CORP., ] of this), and the situation of an adjoining different dot between colors was observed by viewing. In addition, reflection density

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

means the reflective OD value measured by the GretagMacbeth gamma-ray spectrometry 1 here. Moreover, as reference, the real picture (ISO/JIS-SCID) (the name portrait sample number 1, identification number N1), i.e., highly minute color digital standard image data, was outputted, and visual observation was performed also about these. The result was judged in accordance with the following error criterion.

[0076] Evaluation A: The isoagglutination of the dot between different colors is not seen at all.

Evaluation B: Although the color mixture between some dots is seen, if not based on microscope observation, the big difference as a real picture is not seen.

Evaluation C: A phenomenon which the color mixture of a dot and fusion between different colors are conspicuous, consequently a dot comes size, and became Lycium chinense is seen. A granular feeling is conspicuous also by the real picture, and picture quality is poor.

[0077] Evaluation examination C: All over patch (10cmx10cm) was printed 100%, respectively about the gloss nonuniformity primary color CMY of a picture, and the secondary color RGB, glossiness was measured 75 degrees using the glossmeter (PG[ by the Japanese electric-spectaculars company ]- 1), and it asked for standard deviation about the glossiness of the six above-mentioned color. The result was judged in accordance with the following error criterion.

[0078] Evaluation A: Standard deviation is ten or less (the gloss nonuniformity by the specific color is not conspicuous).

Evaluation B: Standard deviation is 20 or less more greatly than 10 (gloss nonuniformity is within the limits which is not conspicuous and is permitted practically).

Evaluation C: Standard deviation is larger than 20 (remarkable gloss nonuniformity is seen).

[0079] As mentioned above, the obtained result was as being shown in Table 8.

[0080]

[Table 8]

	色ムラ	凝集ムラ	光沢ムラ
インクセット 1	A	A	A
インクセット 2	A	A	A
インクセット 3	A	A	A
インクセット 4	B	B	C
インクセット 5	B	C	C
インクセット 6	C	C	C

---

[Translation done.]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, these do not limit the range of this invention. In addition, in the following, the addition expressed the weight of an active principle with weight % to an ink constituent.

[0063] The ink sets 1-7 which consist of an ink constituent of each composition shown in the table below manufacture of an ink set were created. Among these, the ink sets 1-3 are equivalent to the ink set by this invention, and the ink sets 4-7 are equivalent to the example of comparison. In addition, the bottom of the following measurement condition is asked for the absorption coefficient in front Naka by the Bristow method for each [ which constitutes an ink set ] ink constituent of every. In addition, since the physical properties of pigment dispersion liquid and a dispersing element change with colors, even if it adjusts all composition of those other than the pigment which is a coloring agent to the same ratio, the absorbancy index of the ink constituent of each color does not usually become fixed (for example, ink set 7 reference which is an example of comparison).

[0064]

Measurement conditions of the Bristow method Dynamic scanning liquid absorption meter: Consonance elaborate company make KM350D Slit span: 1mm Slit width : 5mm Scanning method : Simple spiral method Test paper : Photograph print paper 2 (the SEIKO EPSON incorporated company make)  
(Method of mercury penetration (JAPAN TAPPI No.48))

Paper which has a peak in 10-40nm in the pore distribution boiled and depended

Measurement temperature : 20 degrees C [0065]

[Table 1]

インクセット 1		ブラック インク組成物	マゼンタ インク組成物	シアン インク組成物	イエロー インク組成物
着色剤:	ブラック顔料(カーボンブラック)	3			
	マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド122)		3		
	シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)			2	
	イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー128)				3
スチレンアクリル酸共重合体アンモニウム塩		1.5	1.0	1.5	1.2
グランドールPP1000 (水溶性分散剤)		5	6	6	6
マルチトース		1.0	0	0	0
グリセリン		12	10	7	11
トリエチレングリコールモノブチルエーテル		5	4	6	5
サーフィノール465		0.5	0.6	0.5	0.5
イオン交換水		残部	残部	残部	残部
吸収係数		2.9	2.7	2.8	2.7
吸収係数の偏差		0.083			

[0066]

[Table 2]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

インクセット 2		ブラック インク組成物	マゼンタ インク組成物	シアン インク組成物	イエロー インク組成物
着色剤:	ブラック顔料(カーボンブラック)	5			
	マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド122)		3		
	シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)			2	
	イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー128)				3
スチレンアクリル酸共重合体アンモニウム塩		1.5	1.2	1.7	1.5
グランドールPP1000 (水溶性分散剤)		8	7	8	8
マルチトース		0	1	0	0
グリセリン		11	10	11	10
トリエチレングリコールモノブチルエーテル		8	8	7	6
サーフィノール465		6	4	3	4
イオン交換水		残部	残部	残部	残部
吸収係数		3.9	3.8	3.8	3.8
吸収係数の偏差		0.043			

[0067]

[Table 3]

インクセット 3		ブラック インク組成物	マゼンタ インク組成物	シアン インク組成物	イエロー インク組成物
着色剤:	ブラック顔料(カーボンブラック)	6			
	マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド123)		5		
	シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:4)			4.5	
	イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー128)				5
スチレンアクリル酸共重合体アンモニウム塩		1.5	1.5	1.5	1.0
グランドールPP1000 (水溶性分散剤)		6	5	6	6
マルチトース		0	0	0	0
グリセリン		6	8	9	8
トリエチレングリコールモノブチルエーテル		8	7.5	7.5	7
サーフィノール465		4.5	4	3.5	4
イオン交換水		残部	残部	残部	残部
吸収係数		5.5	5.4	5.4	5.6
吸収係数の偏差		0.083			

[0068]

[Table 4]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



インクセット 4 (比較例)		ブラック インク組成物	マゼンタ インク組成物	シアン インク組成物	イエロー インク組成物
着色剤:	ブラック顔料(カーボンブラック)	6			
	マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド122)		3		
	シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)			3	
	イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー128)				5
スチレンアクリル酸共重合体アンモニウム塩		1.5	1.5	1.5	1.5
グランドールPP1000 (水溶性分散剤)		6	5	5	6
マルチトース		0	1	1	0
グリセリン		6	8	10	8
トリエチレングリコールモノブチルエーテル		8	5	5	7
サーフィノール465		4.5	2	3	4
イオン交換水		残部	残部	残部	残部
吸収係数		5.5	3.5	3.5	5.6
吸収係数の偏差		1.026			

[0069]

[Table 5]

インクセット 5 (比較例)		ブラック インク組成物	マゼンタ インク組成物	シアン インク組成物	イエロー インク組成物
着色剤:	ブラック顔料(カーボンブラック)	3			
	マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド122)		3		
	シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)			2	
	イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー128)				3
スチレンアクリル酸共重合体アンモニウム塩		0.7	0.5	0.5	0.5
グランドールPP1000 (水溶性分散剤)		2	5	5	2
マルチトース		1	1	2	1
グリセリン		10	11	8	10
トリエチレングリコールモノブチルエーテル		8	10	10	10
サーフィノール465		0.05	0.5	0.5	0.06
イオン交換水		残部	残部	残部	残部
吸収係数		1.1	2.2	2.2	1.4
吸収係数の偏差		0.49			

[0070]

[Table 6]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

インクセット 6 (比較例)		ブラック インク組成物	マゼンタ インク組成物	シアン インク組成物	イエロー インク組成物
着色剤:	ブラック顔料(カーボンブラック)	3			
	マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド122)		3		
	シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)			2	
	イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー128)				3
ステレンアクリル酸共重合体アンモニウム塩		0.7	0.8	0.7	0.8
グランドールPP1000 (水溶性分散剤)		2	2	2	2
マルチトース		1	1	2	1
グリセリン		10	11	8	10
トリエチレングリコールモノブチルエーテル		8	10	10	10
サーフィノール465		0.05	0.05	0.04	0.06
イオン交換水		残部	残部	残部	残部
吸収係数		1.1	1.2	1.1	1.1
吸収係数の偏差		0.04			

[0071]

[Table 7]

インクセット 7 (比較例)		ブラック インク組成物	マゼンタ インク組成物	シアン インク組成物	イエロー インク組成物
着色剤:	ブラック顔料(カーボンブラック)	5			
	マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド123)		5		
	シアン顔料(C. I. ピグメントブルー15:4)			5	
	イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー109)				5
ステレンアクリル酸共重合体アンモニウム塩		1	1	1	1
グランドールPP1000 (水溶性分散剤)		1.5	1.5	1.5	1.5
マルチトース		1	1	1	1
グリセリン		9	9	9	9
トリエチレングリコールモノブチルエーテル		6	6	6	6
サーフィノール465		4	4	4	4
イオン交換水		残部	残部	残部	残部
吸収係数		5.6	5.8	5.4	4.9
吸収係数の偏差		0.15			

[0072] About each ink set in which the picture carried out evaluation test manufacture, each evaluation examination A-C about color nonuniformity, condensation nonuniformity, and gloss nonuniformity was performed as follows. Using ink jet printer EM900C (the SEIKO EPSON incorporated company make) which carried each prepared ink set, the evaluation examination printed predetermined conditions on "the photograph print paper 2" (the SEIKO EPSON incorporated company make), respectively, and followed the acquired printing picture.

[0073] Evaluation examination A: duty all over patch (5cmx5cm) was printed 100%, respectively about the color nonuniformity primary color (C (cyanogen), M (Magenta), Y (yellow)) and secondary color (R (red), G (green), B (blue)) of a picture, and the color nonuniformity of a shade checked the existence of generating by viewing. The result was judged in accordance with the following error criterion.

[0074] Evaluation A: Color nonuniformity is not seen.

Evaluation B: Although some color nonuniformity has occurred, it is within the limits permitted practically.

Evaluation C: Color nonuniformity has occurred notably.

[0075] Evaluation examination B: When maximum of the ink discharge quantity to the condensation nonuniformity record medium of a picture was made into 100%, the aforementioned discharge quantity outputted three colors each of CMY by a unit of 20%, respectively, and the printing picture of the gray color (reflection density 1.0-1.2) formed of a total of 60% of discharge quantity was acquired. In addition, 60% of discharge quantity means the amount which can form the picture of 60% of the dot pulse duty factor (the number conversion of dots) here, when the maximum regurgitation of the ink to a record medium is made into 100%. The printing section of this printing picture was observed using the optical microscope (one 50 times the scale factor [ Profile Projector V12 by NIKON CORP., ] of this), and the situation of an adjoining different dot between colors was observed by viewing. In addition, reflection

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

density means the reflective OD value measured by the GretagMacbeth gamma-ray spectrometry 1 here. Moreover, as reference, the real picture (ISO/JIS-SCID) (the name portrait sample number 1, identification number N1), i.e., highly minute color digital standard image data, was outputted, and visual observation was performed also about these. The result was judged in accordance with the following error criterion.

[0076] Evaluation A: The isoagglutination of the dot between different colors is not seen at all.

Evaluation B: Although the color mixture between some dots is seen, if not based on microscope observation, the big difference as a real picture is not seen.

Evaluation C: A phenomenon which the color mixture of a dot and fusion between different colors are conspicuous, consequently a dot comes size, and became Lycium chinense is seen. A granular feeling is conspicuous also by the real picture, and picture quality is poor.

[0077] Evaluation examination C: All over patch (10cmx10cm) was printed 100%, respectively about the gloss nonuniformity primary color CMY of a picture, and the secondary color RGB, glossiness was measured 75 degrees using the glossmeter (PG[ by the Japanese electric-spectaculars company ]- 1), and it asked for standard deviation about the glossiness of the six above-mentioned color. The result was judged in accordance with the following error criterion.

[0078] Evaluation A: Standard deviation is ten or less (the gloss nonuniformity by the specific color is not conspicuous).

Evaluation B: Standard deviation is 20 or less more greatly than 10 (gloss nonuniformity is within the limits which is not conspicuous and is permitted practically).

Evaluation C: Standard deviation is larger than 20 (remarkable gloss nonuniformity is seen).

[0079] As mentioned above, the obtained result was as being shown in Table 8.

[0080]

[Table 8]

	色ムラ	凝集ムラ	光沢ムラ
インクセット 1	A	A	A
インクセット 2	A	A	A
インクセット 3	A	A	A
インクセット 4	B	B	C
インクセット 5	B	C	C
インクセット 6	C	C	C

---

[Translation done.]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**